Über Akridonderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Apotheker N. Rosenberg

aus Kempen.

1894.

Druck von Otto Gutsmann, Breslau, Ring 50.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der kgl. Universität Erlangen.

Referent:

Herr Professor Dr. Otto Fischer.

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Inhaltsübersicht.

Seite.

Einleitung.
Über Akridone 2
Über β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°) 6
Experimenteller Teil.

Abschnitt I.

β-Oxy-β-naphtoësäureäthyläther 10
β-Oxy-β-naphtoësäureamid 11
β-Oxy-β-naphtoësäuremethylanilid 12

Abschnitt II.

Paratoluidin und β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°).
β-Toluido-β-naphtoësäure 15
β-Toluido-β-naphtoësäuretoluidid 16
β-Oxy-β-naphtoësäuretoluidid 17
as-Metaxylidin und β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°).
β-Xylido-β-naphtoësäure 19
β-Oxy-β-naphtoësäurexylidid 19
β-Naphtylamin und β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°).
Bildung von Dinaphtakridon.

Abschnitt III.

β-Oxy-β-naphtoësäuremethylanilid und Chlorzink.
Bildung von *n*-Methylphenonaphtakridon 22

Abschnitt IV.

Kondensationen mit β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°) unter Anwendung wasserentziehender Agentien.
A. Paratoluidin, β-Naphtolkarbonsäure und Chlorzink.
Monomethylphenonaphtakridon (Paratolunaphtakridon). Niedrig schmelzendes Produkt 24
B. β-Toluido-β-naphtoësäure und Salzsäure.
Paratolunaphtakridon. Hoch schmelzendes Produkt 25

Seite.
A. Synthese des Dimethylphenonaphtakridons (Xylonaphtakridons). Niedrig schmelzendes Produkt ... 28
B. Synthese des Xylonaphtakridons. Hoch schmelzendes Produkt ... 29
A. β-Naphtylamin, β-Naphtolkarbonsäure und Zinkchlorid.
Dinaphtakridon. Niedrig schmelzendes Produkt ... 30
B. Niedrig schmelzendes Dinaphtakridon und Salzsäure.
Hoch schmelzendes Dinaphtakridon ... 31

Abschnitt V.

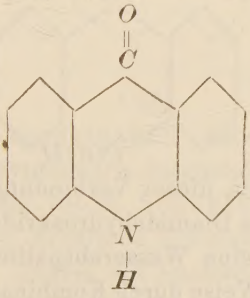
Chlorierung des Dinaphtakridons (Smp. 297°).
ms-Chlor-Dinaphtakridin ... 32
Reduktion des Dinaphtakridons (Smp. über 350°).
Dinaphtakridin ... 34
Acetylierung des Dinaphtakridons (Smp. 297°).
Monoacetyldinaphtakridon ... 34
Nitrierung des Dinaphtakridons (Smp. 297°).
Mononitrodinaphtakridon ... 35
Reduktion des Mononitrodinaphtakridons.
Salzsaures Amidodinaphtakridon ... 36

Abschnitt VI.

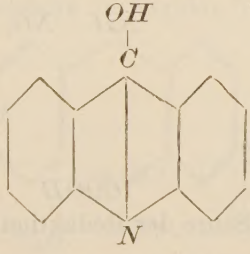
Andere Versuche zur Synthese substituierter Akridone.
Diacetyl-*m*-oxyphenyl-*o*-toluidin ... 38
Diacetylderivat der *m*-Oxyphenyl-*o*-amidobenzoësäure ... 39
Schlussbetrachtung ... 42

Einleitung.

Mit dem Namen „Akridon“ bezeichnet man nach den Vorschlägen von H. Decker,[1]) sowie von C. Graebe und K. Lagodzinski[2]) solche dem Akridin sehr nahe stehende, ringförmige Verbindungen, deren Konstitution wahrscheinlich durch folgende ketonartige Formulierung



am treuesten wiedergegeben wird. Doch ist es nicht ausgeschlossen, dass in diesen Körpern vielleicht die Hydroxylgruppe enthalten ist, wie sie folgendes Formelbild illustriert.



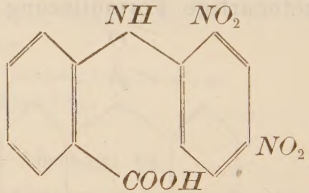
Zweckmässig wäre dann wegen der Alkoholnatur die Bezeichnung Akridol zu wählen.

[1]) Journ. f. pr. Ch. 45, 194. [2]) B. 25, 1735.

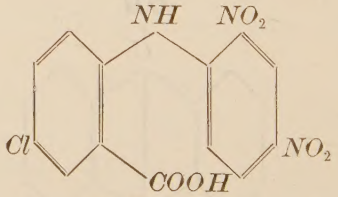
1) Über Akridone.

C. Graebe und H. Caro waren die ersten, welche das Akridon unter den Händen hatten. Im Jahre 1880 erhielten sie bei Versuchen zur Aufklärung[1]) der Konstitution des Akridins durch Oxydation desselben ein sauerstoffhaltiges Produkt,[2]) in welchem sie damals bereits die Existenz einer Ketongruppe vermuteten, und welches, wie sie später[3]) fanden, mit Akridon identisch ist.

Ferner sind die von F. Jourdan[4]) im Jahre 1885 beschriebenen Körper als Akridonderivate zu bezeichnen. Diese wurden von dem genannten Forscher auf folgende Weise dargestellt: er kombinierte zunächst Anthranilsäure mit Chlordinitrobenzol der Stellung 1 : 2 : 4 und gelangte hierdurch zur unsymmetrischen Dinitrodiphenylaminorthokarbonsäure.[5])



Bei der Reduktion dieser Verbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielt er das Diamidohydroakridinketon,[6]) indem neben der Reduktion noch eine Wasserabspaltung stattfand. Alsdann stellte er in analoger Weise durch Kombination der Hübnerschen Metachlororthoamidobenzoësäure mit Chlordinitrobenzol eine kondensationsfähige Chlordinitrodiphenylaminorthokarbonsäure[7]) von der Konstitution

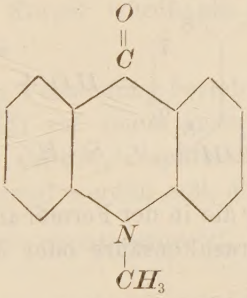


dar. Indem er diese Säure der Reduktion unterwarf, gelangte er zum Chlordiamidohydroakridinketon[8]) $C_6H_3Cl\langle{}^{NH}_{CO}\rangle C_6H_2(NH_2)_2$

[1]) B. 13, 99. [2]) l. c. 103. [3]) Chem.-Ztg. 1893, No. 9, vgl. u. [4]) B. 18, 1444. [5]) l. c. 1448. [6]) ibidem 1450. [7]) l. c. 1450. [8]) ibidem 1452.

Nach der zur Zeit gebräuchlichen Nomenklatur wären für die von Jourdan dargestellten Verbindungen die Namen Diamidoakridon bezw. Chlordiamidoakridon zu wählen.

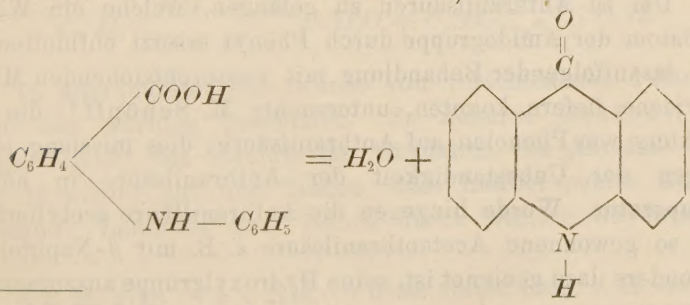
H. Decker[1]) ist weiterhin bei seinen Untersuchungen „über die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate der Chinolin- und Akridinreihe“ auf folgende Weise zu einem *n*-Methylakridon gelangt: durch Methylierung[2]) des Akridins erhielt er das Akridinjodmethylat $C_{10}H_9N(CH_3)J$. Diese Verbindung gab bei der Zersetzung mit Alkali Akridinmethyliumhydroxyd $C_{10}H_9N(CH_3)OH$, welches durch Oxydation in *n*-Methylakridon[3])



überging.

Graebe und Lagodzinski[4]) haben ein Akridon aus Phenylanthranilsäure synthetisch dargestellt. Behufs Gewinnung dieser benutzten sie die von M. Schöpff[5]) aus Nitroorthobrombenzoësäure und Anilin erhaltene Nitrodiphenylaminkarbonsäure als Ausgangsprodukt. Indem sie letztere der Reduktion unterwarfen, gelangten sie zur Amidophenylanthranilsäure.

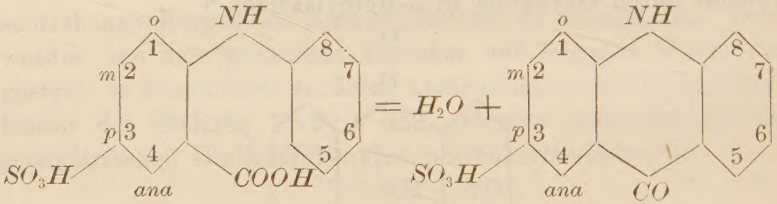
Durch Eliminierung der Amidogruppe gewannen sie Phenylanthranilsäure, und diese führten sie durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure in Akridon[6]) über.



[1]) Journ. f. pr. Ch. 45, 161. [2]) ibidem 193. [3]) ibidem 194. [4]) B. 25, 1733. [5]) B. 23, 3441. [6]) B. 25, 1734.

Durch Methylierung[1]) des so gewonnenen Akridons erhielten sie Deckers Methylakridon, und spricht dies nach ihren Ansichten dafür, dass für das Akridon die Ketonformel anzuwenden ist. Es mögen auch im experimentellen Teile bis zur endgültigen Entscheidung der Konstitutionsfrage für die von mir dargestellten Kondensationsprodukte die Ketonformeln gewählt werden.

Eine Akridonsulfosäure erhielt M. Schöpff[2]) aus *o*-Anilido-*m*-sulfobenzoësäure durch konzentrierte Schwefelsäure.



Sie ist, wenn man die in der Formel angegebene Bezeichnung anwendet, Akridonparasulfonsäure oder 3-Akridonsulfosäure zu benennen.

In ähnlicher Weise sollte bei der Destillation der *as*-Anilidoisophtalsäure unter Austritt von Wasser 3-Akridonkarbonsäure entstehen; die Zersetzung erfolgte aber in der Hauptsache nach der Richtung, dass unter Abspaltung[3]) von zwei Molekeln Kohlensäure Diphenylamin gebildet wurde gemäss der Gleichung

$$C_6H_3\begin{cases} NH{-}C_6H_5 \\ COOH \\ COOH \end{cases} = 2CO_2 + C_6H_5 - NH - C_6H_5$$

Um zu Anthranilsäuren zu gelangen, welche ein Wasserstoffatom der Amidogruppe durch Phenyl ersetzt enthielten und bei darauffolgender Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln Akridone liefern konnten, untersuchte M. Schöpff[4]) die Einwirkung von Phenolen auf Anthranilsäure; dies misslang jedoch wegen der Unbeständigkeit der Anthranilsäure in höherer Temperatur. Wurde hingegen die Anthranilsäure acetyliert und die so gewonnene Acetanthranilsäure z. B. mit β-Naphtol, das besonders dazu geeignet ist, seine Hydroxylgruppe auszutauschen,

[1]) l. c. 1736. [2]) B. 25, 1980. [3]) l. c. 1982. [4]) ibidem 1983.

verschmolzen, so konnte aus der Schmelze ein schön moosgrün fluorescierender Körper isoliert werden.

Die Reaktion dürfte durch folgende Gleichungen wiederzugeben sein:

$$\text{I.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}NH-CO-CH_3\\COOH\end{matrix} + C_{10}H_7OH = C_6H_4<\begin{matrix}NH-C_{10}H_7\\COOH\end{matrix} + CH_3COOH.$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4<\begin{matrix}NH-C_{10}H_7\\COOH\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C_{10}H_6 + H_2O.$$

Der entstandene Körper würde als Phenonaphtakridon zu bezeichnen sein.

Zu einer isomeren Verbindung beziehungsweise deren Sulfosäure gelangte Schöpff auf einem anderen Wege. Durch Einwirkung von Anilin [1]) auf die β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216 ^{0}), welche, wie gleich gezeigt werden soll, der Salicylsäurereihe angehört, erhielt er Anilido-naphtoësäure $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH-C_6H_5\\COOH\end{matrix}$; gleichzeitig bildeten sich Oxynaphtoësäureanilid $C_{10}H_6<\begin{matrix}OH\\CO-NH-C_6H_5\end{matrix}$ und Anilido-naphtoësäureanilid $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH-C_6H_5\\CO-NH-C_6H_5\end{matrix}$. Die β-Anilido-naphtoësäure geht nun, mit konzentrierter Schwefelsäure auf 60 bis 75 ^{0} erhitzt, in das sulfurierte Phenonaphtakridon über; lässt man aber auf dieselbe Säure Zinkchlorid bei 200 bis 220 ^{0} einwirken, so wird Phenonaphtakridon [2]) selbst gewonnen.

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}NH-C_6H_5\\COOH\end{matrix} = H_2O + C_{10}H_6<\begin{matrix}NH\\CO\end{matrix}>C_6H_4$$

In allerneuester Zeit wurde von verschiedenen Forschern über das Akridon gearbeitet. So nahmen Graebe [3]) und Lagodzinski das Studium der Oxydation des Akridins (conf. pag. 1) wieder auf und fanden, dass hierbei zuerst Akridon entstand. Letzteres ging jedoch durch weitere Oxydation in

---

[1]) B. 25, 2741. [2]) l. c. 2744. [3]) Refer. über d. Sitzg. v. 12. Jan. 1893. Société de Chimie de Genève.

eine von diesen Autoren „Biakridonyl“ genannte Verbindung über, für welche sie die folgende Konstitutionsformel aufstellten:

$$C_6H_4\begin{cases}CO\\N\end{cases}C_6H_4$$
$$\vdots$$
$$C_6H_4\begin{cases}N\\CO\end{cases}C_6H_4$$

Vor Kurzem endlich haben A. Pictet[1]) und A. Hubert, wie aus einem Sitzungsberichte der chemischen Gesellschaft zu Genf hervorgeht, eine neue Akridonbildung beobachtet. Sie unterwarfen Salicylanilid $\begin{matrix}C_6H_4-OH\\CO-NH-C_6H_5\end{matrix}$ der Destillation und erhielten anstatt des erwarteten Phenanthridons $\begin{matrix}C_6H_4-CO\\|\quad\quad|\\C_6H_4-NH\end{matrix}$ überraschender Weise das isomere Akridon.

Dieser Prozess der Akridonbildung aus Salicylanilid ist merkwürdig; man kann ihn nicht anders als durch eine Atomumlagerung erklären, wodurch zuerst Phenylanthranilsäure entsteht,

$$\begin{matrix}C_6H_4-OH\\|\\CO-NH-C_6H_5\end{matrix}$$
Salicylanilid

$$\begin{matrix}C_6H_4-NH-C_6H_5\\|\\CO-OH\end{matrix}$$
Phenylanthranilsäure,

welche sich sofort durch Verlust einer Molekel Wasser in Akridon verwandelt.

2) Über β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216 °).

Für Akridonsynthesen können natürlich nur die drei Naphtolkarbonsäuren in Betracht kommen, welche die Hydroxylgruppe in Orthostellung zur Carboxylgruppe haben, also die Naphtolkarbonsäuren vom Salicylsäuretypus. Von diesen sind jedoch die α-Naptholkarbonsäure (Smp. 186 °) und die β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 157 °) wegen ihrer leichten Spaltbarkeit in Naphtol und Kohlensäure für Kondensationszwecke nicht verwendbar. Dagegen zeichnet sich die bei 216 ° schmelzende β-Naphtolkarbonsäure durch ausserordentlich grosse Beständigkeit aus und

[1]) Chem.-Ztg. 1893, No. 15.

in der That hat sich diese Säure als ein für Akridonsynthesen geeignetes Ausgangsmaterial erwiesen.

Die β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°) [1]) entsteht, wenn man auf die Alkalisalze des β-Naphtols unter Druck und bei 200 bis 250° Kohlensäure einwirken lässt:

I. $C_{10}H_7\,ONa + CO_2 = CO{<}^{ONa}_{OC_{10}H_7}$

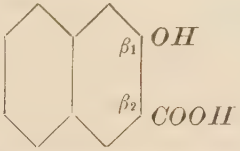
Naphtylkohlensaures Natron

II. $CO{<}^{ONa}_{OC_{10}H_7} = C_{10}H_6{<}^{OH}_{COO\,Na}$

Naphtolkarbonsaures Natron

oder, wenn man die Alkalisalze des sauren β-Naphtolkohlensäureesters darstellt und diese hierauf in einem Digestor in einer Kohlensäureatmosphäre auf 200 bis 250° erhitzt. Im Übrigen scheint dieselbe bereits früher von W. Harmsen [2]) durch Überleiten von Kohlensäure über β-Naphtolnatrium bei 280° erhalten worden zu sein.

Was die Konstitution der in Rede stehenden Säure anlangt, so muss nach den Untersuchungen von St. von Kostanecki [3]) und A. Kernbaum [4]) folgende Konstitutionsformel angenommen,

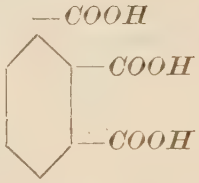


die Säure also als β_1-Oxy-β_2-naphtoësäure bezeichnet werden.

Nachdem ich meine Arbeit über Akridonderivate bereits abgeschlossen hatte, ersah ich, dass durch Einschliessen der β-Naphtolkarbonsäure mit Phosphorpentachlorid von H. Hosaeus [5]) eine β-Chlornaphtoësäure erhalten wurde, aus welcher er bei der Reduktion mit Natriumamalgam zu einer α-Naphtolkarbonsäure gelangt sein will. Demgemäss behauptet er, dass das Karboxyl der β-Naphtolkarbonsäure an α-Stelle steht. Ferner glaubt er

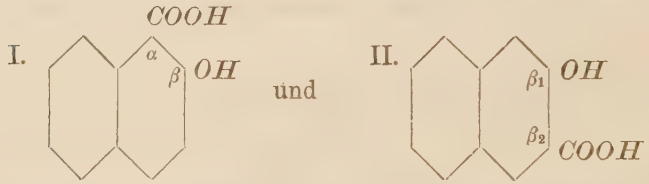
[1]) Dr. F. v. Heyden Nachf. in Radebeul b. Dresden. D. R.-P. 50 341 v. 1. Juni 1889. [2]) D. R.-P. 22 707 v. 9. Septbr. 1882 (erloschen). [3]) B. 25, 1640. [4]) Inauguraldissert. 1892. Bern. [5]) B. 26, 665 u. Dissert. 1892, Jena.

durch Oxydation der β-Naphtolkarbonsäure mit Kaliumpermanganat eine Hemimellithsäure



gewonnen zu haben und zieht aus dem Versuche den Schluss, dass Carboxyl- und Hydroxylgruppe auf die beiden Kerne des Naphtalins verteilt sind.

Diese Angaben von Hosaeus, nach welchen die β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°) als ein heteronucleares Disubstitutionsprodukt erscheint, dürften noch nicht einwurfsfrei sein. Denn auf Grund der Thatsache, dass v. Kostanecki[1]) durch Destillation der β-Naphtolkarbonsäure mit Essigsäureanhydrid ein Dinaphtoxanthon erhalten hat, muss man auch in dieser Säure die Orthostellung der Substituenten annehmen. Da nun von β-Naphtol nur zwei Säuren abgeleitet werden können



und Konstitutionsformel I von H. Rabe[2]) für die leicht zersetzliche Säure vom Schmelzpunkt 157° nachgewiesen worden ist, so bleibt für die bei 216° schmelzende β-Naphtolkarbonsäure nur Konstitutionsformel II übrig. Dafür spricht auch die weitere Thatsache, dass es bei meinen Versuchen gelungen ist, das hoch schmelzende Dinaphtakridon unter geeigneten Bedingungen in ein Dinaphtakridin umzuwandeln. (Vgl. Experim. Teil pag. 30.) Immerhin dürfte es von Interesse sein, noch nach anderen Stützen für diese Auffassung der Konstitution zu suchen.

---

[1]) B. 25, 1642. [2]) B. 22, 392 und Dissert. 1889, Berlin.

Nachstehend sind zunächst einige Derivate der β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°), welche mir als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche diente, beschrieben.

Experimenteller Teil.

Abschnitt I.

β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°).

Die bei 216° schmelzende β-Naphtolkarbonsäure wurde mir von der chemischen Fabrik Dr. F. von Heyden Nachfolger in Radebeul bei Dresden geliefert. Da dieselbe bis jetzt in der Litteratur kaum beschrieben worden ist, so sollen zuerst einige Beiträge zu ihrer Charakterisierung gegeben werden.

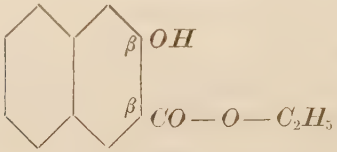
Die β-Naphtolkarbonsäure stellt ein lockeres, weisslich gelbes Pulver dar und teilt mit der Salicylsäure die Eigenschaft, dass sie die Schleimhäute der Nase stark angreift. Selbst von kochendem Wasser wird sie nur wenig aufgenommen, dagegen sehr leicht von Alkohol und Äther. Die alkoholische Lösung, welche im verdünnten Zustande eine hellgelbe, im konzentrierten eine tiefgelbbräunliche Farbe besitzt, giebt mit Eisenchlorid eine prachtvolle, indigoblaue Färbung. Diese verschwindet jedoch beim Kochen, und es scheiden sich braune Flocken ab. Kohlensaures Natron nimmt die Säure spielend leicht mit braunroter Farbe auf. In heissem Eisessig ist sie ebenfalls sehr leicht löslich; aus demselben schiessen beim langsamen Erkalten besonders schöne Blättchen an. In heissem Chloroform löst sie sich, krystallisiert aber schlecht wieder heraus. In Petroläther ist sie so gut wie unlöslich. Den Schmelzpunkt der aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisierten Säure habe ich zu 214 bis 216° gefunden (wie der von von Heyden im Patent angegebene). Erst beim Erhitzen auf 250 bis 260° zerfällt sie in Kohlensäure und β-Naphtol. Um mich von ihrer richtigen Zusammensetzung

zu überzeugen, führte ich eine Elementaranalyse aus. Dieselbe führte zu folgenden Werten:

0,2727 g Substanz lieferten 0,7008 g Kohlensäure und 0,1129 g Wasser.

	Ber.	Gef.
$C_{11} = 132$	$C = 70{,}21$ pCt.	$C = 70{,}07$ pCt.
$H_8 = 8$	$H = 4{,}26$ „	$H = 4{,}58$ „
$O_3 = 48$	$O = 25{,}53$ „	
188	100,00	

β-Oxynaphtoësäureäthyläther.



Diese Verbindung erhielt ich nach der für die Darstellung der Ester üblichen Methode durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Säure. Das in Wasser gegossene ölige Reaktionsprodukt, welches nach Verlauf von acht bis zehn Stunden krystallinisch erstarrt war, wusch ich mit verdünnter Natronlauge und kohlensaurem Natron aus, um einerseits unverändertes Ausgangsmaterial, andererseits Salzsäure zu entfernen. Die Ausbeute war eine fast quantitative.

Der neue Körper ist in kohlensauren Alkalien nahezu unlöslich; schwierig löslich in verdünntem Alkohol, dagegen sehr leicht in heissem absoluten und in heissem Eisessig. Aus letzterem unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, erweist er sich als ein Aggregat von sternförmig gruppierten Nädelchen. Diese zeigen den Schmelzpunkt 85° und lösen sich leicht auf in Ätzalkalien, in Aceton, Benzol, Chloroform; schwer in Petroläther.

Der β-Oxynaphtoësäureäthylester lässt sich ohne Zersetzung destillieren; eine Bestimmung des Siedepunktes ergab 290 bis 291° bei gewöhnlichem Luftdrucke. Das in der Vorlage erstarrende Destillat bildete nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig gleichfalls schöne Nädelchen vom Schmelzp. 85°.

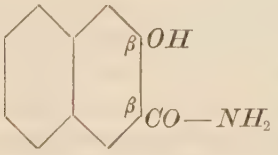
Die Analyse lieferte die der Formel $C_{13}H_{12}O_3$ entsprechenden Zahlenwerte:

0,3052 g Substanz gaben 0,8067 g Kohlensäure und 0,1527 g Wasser.

	Ber.	Gef.
$C_{13} = 156$	$C = 72{,}22$ pCt.	$C = 72{,}08$ pCt.
$H_{12} = 12$	$H = 5{,}56$ „	$H = 5{,}53$ „
$O_3 = 48$	$O = 22{,}22$ „	
216	100,00 pCt.	

In der alkoholischen Lösung ruft Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung hervor. Beim Erhitzen mit Alkalien oder Säuren zerfällt der Ester wieder in seine Komponenten.

β-Oxynaphtoësäureamid.



5 g des vorher beschriebenen β-Oxynaphtoësäureäthylesters wurden mit dem fünffachen Volumen gesättigten, alkoholischen Ammoniaks sechs Stunden lang im Einschlussrohre auf 170° erhitzt, und das Reaktionsgemisch, welches hellrot gefärbt war, nach dem vorsichtigen Verdunsten des überschüssigen Alkohols und Ammoniaks in Wasser gegossen. Momentan schied sich das Amid aus, welches, aus wenig verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 185° schmolz.

Das Analysenergebnis war folgendes:

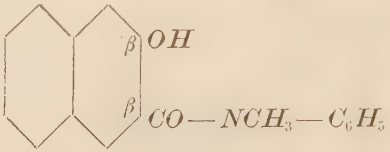
0,3450 g Substanz lieferten 0,8867 g Kohlensäure und 0,1584 g Wasser.

0,1935 g Substanz entwickelten 13,1 ccm Stickstoff bei 17° und 761 mm Druck.

	Ber.	Gef.
$C_{11} = 132$	$C = 70{,}59$ pCt.	$C = 70{,}08$ pCt.
$H_9 = 9$	$H = 4{,}81$ „	$H = 5{,}10$ „
$N = 14$	$N = 7{,}49$ „	$N = 7{,}89$ „
$O_2 = 32$	$O = 17{,}11$ „	
187	100,00 pCt.	

Die Verbindung ist kaum löslich in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Eisessig.

β-Oxynaphtoësäuremethylanilid.



10,5 g β-Naphtolkarbonsäure wurden mit 6 g Monomethylanilin bis zur eintretenden Lösung erhitzt und hierauf die genau theoretisch berechnete Menge (3 g) Phosphortrichlorid in kleinen Portionen eingetragen. Die Reaktion ging schon in der Kälte vor sich. Man erhitzte nun das Reaktionsprodukt auf dem Wasserbade solange, bis keine Salzsäureentwickelung mehr stattfand. Darauf wurde dasselbe mit alkoholischer Natronlauge digeriert und filtriert. Im Filtrate fiel auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure das Methylanilid — allerdings mit β-Naphtolkarbonsäure noch verunreinigt — flockig aus. Behufs Entfernung dieser wurde der abgesogene Niederschlag mit kohlensaurem Natron gekocht. Der in letzterem unlösliche getrocknete Rückstand — Oxynaphtoësäuremethylanilid — zeigte nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zuhülfenahme von Thierkohle den konstanten Schmelzpunkt 150°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab zur Formel $C_{18}H_{15}NO_2$ stimmende Werte:

0,1604 g Substanz entwickelten 7,3 ccm Stickstoff bei 21° und 762 mm Druck.

	Ber.		Gef.
$C_{18} = 216$	$C = 77{,}98$	pCt.	
$H_{15} = 15$	$H = 5{,}42$	„	
$N = 14$	$N = 5{,}05$	„	$N = 5{,}22$ pCt.
$O_2 = 32$	$O = 11{,}55$	„	
277	100,00	pCt.	

Von Aceton, Benzol, Chloroform wird das Präparat schon in der Kälte mit Leichtigkeit aufgenommen, etwas schwieriger von Alkohol und Eisessig, fast garnicht von Ligroïn. Während die Verbindung in kohlensauren Alkalien unlöslich ist, löst sie

sich ziemlich leicht in alkoholischer Natronlauge. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv grün. Durch Behandlung mit Zinkchlorid lässt sich aus dem Oxynaphtoësäuremethylanilid ein *n*-Methylphenonaphtakridon isolieren (vergl. pag. 22).

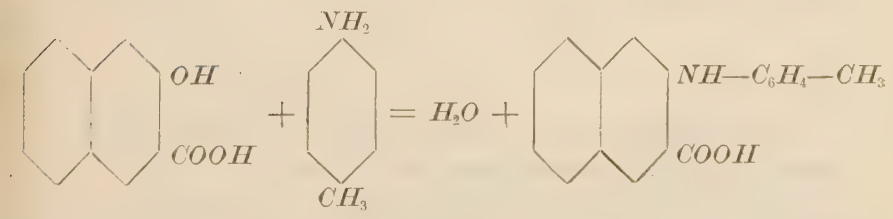
Im folgenden Abschnitt werden die Ausführungen der Kondensationen des Paratoluidins, des as-Metaxylidins und β-Naphtylamins mit β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°) und die dabei erhaltenen Produkte beschrieben.

Abschnitt II.

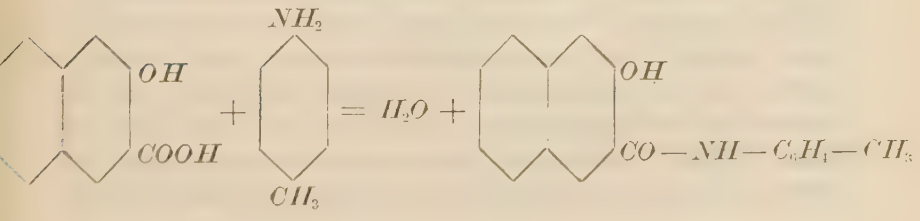
Paratoluidin und β-Naphtolkarbonsäure.

Bei der Einwirkung des Paratoluidins auf β-Naphtolkarbonsäure sind nach der Theorie folgende Fälle möglich:

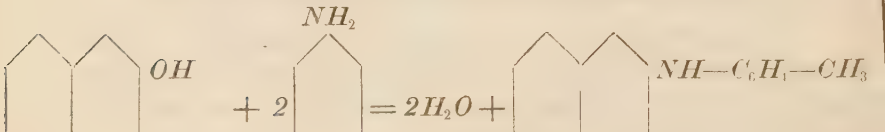
1) a. Es treten gleiche Molekularmengen beider Körper mit einander in Reaktion und bilden unter Elimination einer Molekel Wasser die β-Toluido-β-naphtoësäure:



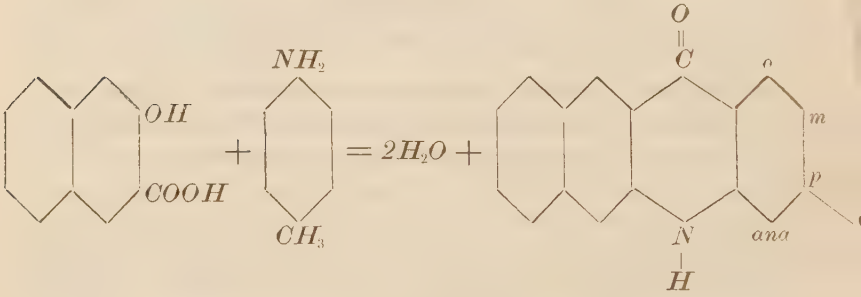
b. Eine Molekel β-Naphtolkarbonsäure tritt mit einer Molekel Paratoluidin in Reaktion und giebt unter Abspaltung einer Molekel Wasser β-Oxy-β-naphtoësäuretoluidid:



2) Es reagieren zwei Molekel Paratoluidin mit einer Molekel β-Naphtolkarbonsäure und liefern unter Eliminierung zweier Molekel Wasser β-Toluido-β-naphtoësäuretoluidid:



3) Endlich eine Molekel β-Naphtolkarbonsäure wird durch eine Molekel Paratoluidin gewissermassen verankert unter Bildung von Monomethylphenonaphtakridon (Paratolunaphtakridon).

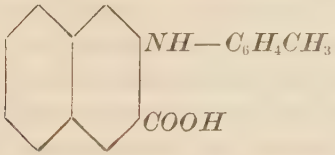


Der Prozess verläuft nur nach Formel 1a und 2 und zwar waren die Versuchsbedingungen die folgenden:

Eine Molekel (10 g) β-Naphtolkarbonsäure wurde mit einer Molekel (6 g) Paratoluidin längere Zeit auf dem Sandbade am Rückflusskühler gekocht. Schon von 150° an begann eine stürmische Reaktion. Nachdem die Reaktionsmasse behufs Entfernung der überschüssigen Base mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt worden war, wurde der Rückstand mit Alkohol gekocht. Die alkoholische Lösung, welche tief dunkelbraun gefärbt war, liess man durch einen Tropftrichter unter stetem Umschütteln in Wasser fliessen, um ein Zusammenballen der ausfallenden Flocken zu vermeiden. Der bräunlichgelbe Niederschlag wurde anhaltend mit nicht zu viel kohlensaurem Natron digeriert. In Lösung ging die β-Toluido-

naphtoësäure neben unveränderter Naphtolkarbonsäure; auf dem Filter blieb das β-Toluidonaphtoësäuretoluidid zurück. Das alkalische Filtrat versetzte man nunmehr allmählich mit Salzsäure; es fiel zunächst die goldgelb gefärbte Toluidosäure aus. Man fuhr mit dem Zusatz der Mineralsäure vorsichtig so lange fort, bis eben die Ausscheidung der weisslich gelben Naphtolkarbonsäure begann. Auf diese Weise wurde mit Leichtigkeit eine Trennung der Toluidonaphtoësäure von nicht verbrauchter Naphtolkarbonsäure bewerkstelligt.

β-Toluido-β-naphtoësäure



wurde durch wiederholtes Lösen in Alkali und nachheriges Fällen mit Mineralsäure und schliessliches Umkrystallisieren aus Alkohol oder Eisessig analysenrein erhalten.

0,2901 g Substanz lieferten 0,8280 g Kohlensäure und 0,1514 g Wasser;

0,1450 g Substanz entwickelten 6,5 ccm Stickstoff bei 24° und 755 mm Druck.

	Ber.		Gef.
$C_{18} = 216$	$C = 77{,}98$ pCt.		$C = 77{,}84$ pCt.
$H_{15} = 15$	$H = 5{,}42$ „		$H = 5{,}79$ „
$N = 14$	$N = 5{,}05$ „		$N = 5{,}02$ „
$O_2 = 32$	$O = 11{,}55$ „		
277	100,00 pCt.		

Die neue Verbindung bildet beim öfteren Umkrystallisieren aus Eisessig oder Alkohol schöne Krystalle vom Schmelzpunkt 232°. Dieselben haben eine goldgelbe Farbe, sind in Wasser schwierig, in kaltem Alkohol langsam, in heissem Alkohol und heissem Eissessig sehr rasch löslich. In Alkalien und kohlensauren Alkalien löst sich die β-Toluido-naphtoësäure spielend leicht auf, um aus den Lösungen durch Mineralsäuren wieder unver-

ändert auszufallen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe, die in ganz dünner Schicht violett schimmert. Durch vorsichtige Sublimation erhält man die Säure in Form gelber Blättchen oder Nadeln.

Die mit Ammoniak neutralisierte Lösung der Toluidonaphtoësäure giebt

mit Kupfersulfat eine grünlich gelbe Fällung,
„ Baryumchlorid eine gelbliche Fällung,
„ Silbernitrat eine gelbe Fällung,

welche aber an der Luft allmählich einer schmutzig braunen Platz macht.

Die Reinheit des Präparates lässt sich durch die Reaktion mit Eisenchlorid feststellen. Dieses ruft nämlich in einer alkoholischen Lösung der Toluidosäure, die mit Naphtolkarbonsäure verunreinigt ist, eine grüne Färbung hervor, während die alkoholische Lösung der chemisch reinen Toluidonaphtoësäure durch das genannte Reagens unbeeinflusst bleibt.

β-Toluido-β-naphtoësäure-toluidid.

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} NH—C_6H_4CH_3 \\ CO—NH—C_6H_4CH_3 \end{matrix}$$

Der bei der Behandlung des Reaktionsproduktes in kohlensaurem Natron unlösliche Teil besteht aus dem Toluidid der vorher beschriebenen Säure. Dasselbe besitzt im unreinen Zustande eine braune Farbe; behufs Reinigung wird es in Alkohol gelöst und die Lösung mit Tierkohle entfärbt. Auf Zusatz von Wasser fällt im alkoholischen Filtrate das Toluidotoluidid in grüngelben Flocken aus, welche sowohl von heissem Alkohol wie Eisessig aufgenommen werden. Beim Erkalten dieser Lösungen scheiden sich wohl ausgebildete Tafeln oder Stäbchen aus, welche den konstanten Schmelzpunkt 170° zeigen.

Die Substanz ergab folgende analytische Zahlen:

0,2735 g Substanz lieferten 0,8198 g Kohlensäure und 0,1526 g Wasser.

0,1804 g Substanz entwickelten 12,5 ccm Stickstoff bei 17° und 762 mm Druck.

	Ber.		Gef.
C_{25} = 300	C = 81,97 pCt.	C = 81,75 pCt.
H_{22} = 22	H = 6,01 „	H = 6,17 „
N_2 = 28	N = 7,65 „	N = 8,09 „
O = 16	O = 4,37 „	
366	100,00 pCt.	

Während die Verbindung in Wasser, Alkalien, Säuren, Ligroïn unlöslich ist, löst sie sich in Äther ziemlich leicht, in Chloroform ausserordentlich leicht, in Benzol schwierig auf. Beim Verdunsten der ätherischen und Chloroform Lösung hinterbleiben schöne Krystalle vom obigen Schmelzpunkt (170°). Betreffs der Eisenchloridreaktion sei auf β-Toluido-naphtoësäure verwiesen.

Die nämlichen Produkte — β-Toluido-β-naphtoësäure und β-Toluido-β-naphtoësäuretoluidid — erhält man bei fünfstündigem Erhitzen von Paratoluidin und β-Naphtolkarbonsäure im Einschlussrohre auf 200°—210°. Dagegen verläuft der Prozess in anderer Weise, wenn man das bei der Reaktion sich bildende Wasser fortwährend abdestilliert: 50 g β-Naphtolkarbonsäure und 33 g Paratoluidin wurden in einem mit Thermometer und absteigendem Kühler versehenen Kolben zunächst drei Stunden auf 210°, dann weitere neun Stunden auf 240° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde noch flüssig auf eine Zinnplatte ausgegossen, und die erkaltete Masse staubfein pulverisiert. Diese löste man in Alkohol und fällte die Lösung mit Wasser. Den Niederschlag behandelte man mit kohlensaurem Natron, um einerseits unveränderte Naphtolkarbonsäure andererseits Toluidosäure zu entfernen. Alsdann kochte man ihn mehrfach mit verdünnter Natronlauge (2 Vol. konzentrierte Natronlauge und 1 Vol. Wasser) ziemlich lange und filtrierte. Im Filtrate fiel auf Zusatz von Salzsäure ein farbloser Körper aus, welcher nach öfterem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 214°—215° schmolz und durch die Verbrennung als β-Oxynaphtoësäuretoluidid erkannt wurde.

0,2889 g Substanz lieferten 0,8245 g Kohlensäure und 0,1409 g Wasser;

0,1969 g Substanz entwickelten 9 ccm Stickstoff bei 24° und 758 mm Druck.

	Ber.	Gef.
$C_{18} = 216$	$C = 77{,}98$ pCt.	$C = 77{,}81$ pCt.
$H_{15} = 15$	$H = 5{,}42$ „	$H = 5{,}39$ „
$N = 14$	$N = 5{,}05$ „	$N = 5{,}14$ „
$O_2 = 32$	$O = 11{,}55$ „	
277	100,00 pCt.	

Während sowohl die Toluido-naphtoësäure als auch das Toluido-naphtoësäuretoluidid gefärbt sind, ist zum scharfen Unterschiede das Oxy-naphtoësäuretoluidid farblos. Letzteres wird von den gebräuchlichsten organischen Solventien, wie Aceton, Benzol, Chloroform und Petroläther ausserordentlich schwer aufgenommen.

Den in kohlensaurem Natron und in Natronlauge unlöslichen Teil destillierte man im Vacuum und zog das Destillat (Sp. 265 bis 270° bei 100 mm Luftdruck) mit Ligroïn aus. In Lösung ging ein Körper, welcher nach einiger Zeit in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 103 bis 104° auskrystallisierte und sich durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung als Dinaphtyläther erwies.

0,2900 g Substanz lieferten 0,9414 g Kohlensäure und 0,1430 g Wasser.

	Ber.	Gef.
$C_{20} = 240$	$C = 88{,}89$ pCt.	$C = 88{,}52$ pCt.
$H_{14} = 14$	$H = 5{,}18$ „	$H = 5{,}48$ „
$O = 16$	$O = 5{,}93$ „	
270	100,00 pCt.	

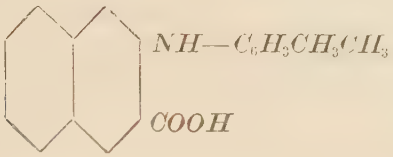
Der nach der Behandlung mit Ligroïn hinterbliebene Rückstand hatte die Eigenschaften des im späteren beschriebenen Paratolunaphtakridons.

as-Metaxylidin und β-Naphtolkarbonsäure.

Die Einwirkung des Xylidins auf β-Naphtolkarbonsäure vollzieht sich in analoger Weise wie die des Toluidins. Aus dem Reaktionsprodukte wurden nach der beim Toluidin an-

gegebenen Methode Xylido-naphtoësäure und Oxy-naphtoësäure-xylidid isoliert.

β-Xylido-β-naphtoësäure.



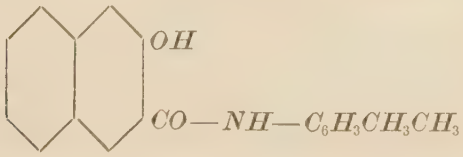
Durch Krystallisation aus Eisessig, in welchem die Xylidosäure in der Hitze leicht löslich ist, nimmt sie die Form prächtiger, goldgelber Nadeln an, welche bei 219° schmelzen.

0,3131 g Substanz lieferten 0,8949 g Kohlensäure und 0,1719 g Wasser;
0,1780 g Substanz entwickelten 7,9 ccm Stickstoff bei 19° und 749 mm Druck.

		Ber.		Gef.	
C_{19}	= 228	C = 78,35	pCt.	C = 77,96	pCt.
H_{17}	= 17	H = 5,84	„	H = 6,10	„
N	= 14	N = 4,81	„	N = 5,04	„
O_2	= 32	O = 11,00	„		
	291	100,00	pCt.		

Die Lösung der Säure erleidet durch Kaliumbichromat und Eisenchlorid keine Farbenveränderung.

β-Oxy-β-naphtoësäurexylidid.



wurde ebenfalls durch Krystallisation aus kochendem Eisessig gereinigt. Beim Erkalten der Lösung schiesst es in vierseitigen, stark glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 217° an.

Die Elementaranalyse bestätigte die Reinheit der Verbindung:

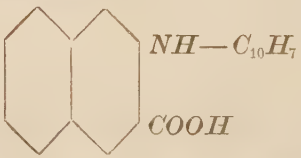
0,2989 g Substanz lieferten 0,8563 g Kohlensäure und 0,1598 g Wasser; 0,1470 g Substanz entwickelten 6,4 ccm Stickstoff bei 20° und 758 mm Druck.

Ber. für C_{19} H_{17} NO_2
Ber. $C = 78{,}35$ pCt. $H = 5{,}84$ pCt.
$N = 4{,}81$ pCt.
Gef. $C = 78{,}32$ pCt. $H = 5{,}96$ pCt.
$N = 4{,}99$ pCt.

β-Naphtylamin und β-Naphtolkarbonsäure.

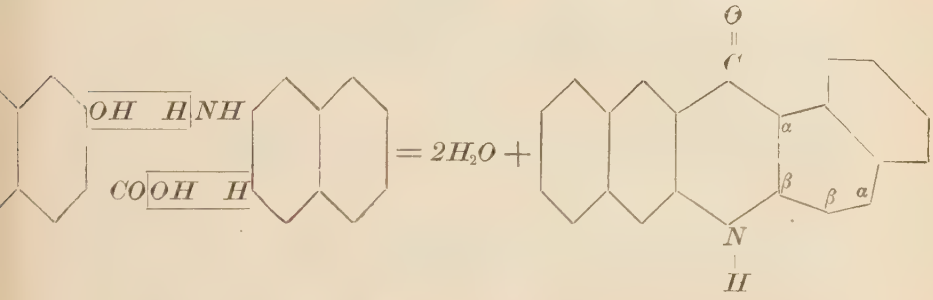
Bei der Wechselwirkung zwischen β-Naphtylamin und β-Naphtolkarbonsäure spielt sich unter den gewählten Bedingungen — zweitägiges Erhitzen von 11 g Base und 9 g Säure auf dem Sandbade — zur grossen Überraschung nur eine Reaktion ab, insofern lediglich das Dinaphtakridon resultierte.

Die braunrote Reaktionsmasse wurde noch warm in Wasser gegossen und mit Salzsäure behandelt. Um mich zu vergewissern, dass alles β-Naphtylamin in Reaktion getreten war, versetzte ich eine Probe des salzsauren Filtrates mit verdünnter Schwefelsäure, eine andere mit Platinchlorid. Weder in dem ersten noch in dem zweiten Falle erfolgte eine Abscheidung des schwerlöslichen β-Naphtylaminsulfats resp. der unlöslichen Doppelverbindung des salzsauren β-Naphtylamins mit Platinchlorid. Nun wurde das Kondensationsprodukt mit kohlensaurem Natron gekocht; hierbei blieb ein gelbgefärbter Körper zurück. Als die von diesem abfiltrierte Flüssigkeit mit Salzsäure versetzt wurde, entstand keine Fällung; mithin war die Bildung von β-Naphtylamido-β-naphtoësäure



a priori ausgeschlossen, ferner auch der Beweis erbracht, dass alle Naphtolkarbonsäure verbraucht war. Der in kohlensaurem Natron unlösliche Teil könnte nun neben dem Di-

naphtakridon noch das β-Naphtylamido-naphtoësäure-naphtylamid $C_{10}H_6<\begin{matrix}NH-C_{10}H_7\\CO-NH-C_{10}H_7\end{matrix}$ enthalten. Die weiter unten angeführte Elementaranalyse indes bestätigte die alleinige Bildung des Dinaphtakridons und die Kondensation ist demnach im Sinne folgender Gleichung verlaufen:



Die Reinigung des Produktes bot keine Schwierigkeiten dar. Es wurde zu wiederholten Malen in Alkohol gelöst und ebenso durch tropfenweisen Zusatz der alkoholischen Lösung zu Wasser unter stetem Umrühren desselben wieder gefällt. Der Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert, und der Schmelzpunkt zu 297° gefunden.

0,3590 g Substanz lieferten 1,1193 g Kohlensäure und 0,1528 g Wasser;

0,1400 g Substanz entwickelten 5,8 ccm Stickstoff bei 20° und 768 mm Druck.

		Ber.		Gef.
C_{21}	= 252	C = 85,42 pCt.		C = 85,04 pCt.
H_{13}	= 13	H = 4,41 „		H = 4,71 „
N	= 14	N = 4,75 „		N = 4,81 „
O	= 16	O = 5,42		
	295	100,00 pCt.		

Die Lösungen dieser Verbindung in Alkohol oder Schwefelsäure zeigen die charakteristische Fluorescenz der Akridonderivate. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Körper in der Wärme langsam mit roter Farbe; durch Verdünnung mit Wasser scheidet er sich wieder unverändert ab. Von wässrigen Alkalien wird er nicht aufgenommen; in Ätzalkalien löst er sich schwierig, besser auf Zusatz von Alkohol.

Abschnitt III.

β-Oxy-β-naphtoësäuremethylanilid und Chlorzink. Bildung von n-Methylphenonaphtakridon.

Zu β-Oxynaphtoësäuremethylanilid fügte man unter Erwärmung auf dem Ölbade nach und nach möglichst trockenes und höchst fein pulverisiertes Chlorzink, dessen Menge zweckmässig ebensoviel betrug wie das angewandte Anilid und setzte das Gemisch unter sorgfältigem Umrühren zunächst zwei Stunden einer Temperatur von 210°, dann weitere vier Stunden einer solchen von 250° aus. Die Masse wurde allmählich dickbreiig und erstarrte beim Erkalten zu einem spröden, harten Klumpen. Dieser wurde staubfein pulverisiert und zehn Stunden mit verdünnter Salzsäure unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Absaugen kochte man den Rückstand mit Alkohol und fällte die alkoholische Lösung mit Wasser. Nunmehr wurde das Kondensationsprodukt behufs Entfernung eines zweiten Körpers, der nicht näher untersucht wurde, mit Chloroform ausgezogen. Der nach der Behandlung mit Chloroform hinterbliebene Rückstand krystallisierte aus Alkohol in schönen, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 283 bis 284° und lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

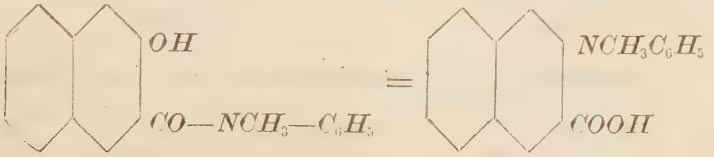
0,3397 g Substanz lieferten 1,0344 g Kohlensäure und 0,1641 g Wasser;

0,1598 g Substanz entwickelten 7,8 ccm Stickstoff bei 21° und 759 mm Druck.

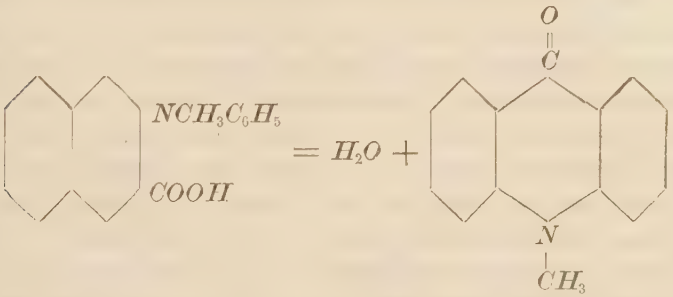
		Ber.		Gef.
C_{18}	= 216	C = 83,40 pCt.	C = 83,04 pCt.	
H_{13}	= 13	H = 5,01 „	H = 5,35 „	
N	= 14	N = 5,41 „	N = 5,58 „	
O	= 16	O = 6,18 „		
	259	100,00 pCt.		

Der Vorgang wäre demnach ähnlich zu erklären, wie ihn A. Pictet und A. Hubert beim Salicylanilid (vergl. Einleitung pag. 6) beobachtet haben.

Als erste Reaktionsphase muss eine molekulare Umlagerung angenommen werden:

I. 

Durch Wasseraustritt entsteht aus dieser intermediär gebildeten Verbindung das *n*-Methylphenonaphtakridon.

II. 

Die Verbindung ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem absoluten dagegen leicht löslich. Die alkoholische Lösung ist gelb gefärbt und charakterisiert sich, namentlich bei genügender Verdünnung, durch eine leuchtend grüne Fluorescenz. In siedendem Wasser ist sie nahezu unlöslich. Säuren nehmen sie auf, doch auf Zusatz von Wasser wird sie unverändert wieder abgeschieden.

Abschnitt IV.

Kondensationen mit β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°) unter Anwendung wasserentziehender Agentien.

Es mag an dieser Stelle gleich hervorgehoben werden, dass bei den zwei experimentell durchgeführten Methoden der Kondensation **konstant zwei durch ihren Schmelzpunkt verschiedene, in ihrer empirischen Zusammensetzung und ihren sonstigen Eigenschaften übereinstimmende Produkte** erhalten wurden. Die Frage, ob hier Strukturisomerie vorliegt, also vielleicht dem einen Produkte die Ketonformel und dem anderen die Hydroxylformel zu geben ist, kann zur Zeit noch nicht mit Bestimmtheit beantwortet werden. Den Einwand, dass es sich

etwa um polymere Verbindungen handele, beseitigten von M. Schöpff ausgeführte, später zu veröffentlichende Molekulargewichtsbestimmungen nach Raoult-Beckmann.

A. Paratoluidin, β-Naphtolkarbonsäure und Zinkchlorid.

Bildung von Monomethylphenonaphtakridon (Paratolunaphtakridon). Niedrig schmelzendes Produkt.

1,5 g β-Naphtolkarbonsäure erhitzte man mit derselben Menge Zinkchlorid[1]) und 1 g Paratoluidin sechs Stunden lang im Ölbade auf etwa 200 bis 220°. Zur Reinigung des Kondensationsproduktes, einer braunroten Schmelze, wurde dasselbe staubfein zerrieben und nach dem Versetzen mit 30 prozentiger Essigsäure in der Kälte 24 Stunden sich selbst überlassen. Es wurde hierauf abgesaugt, und der Rückstand mit Alkohol unter Beihilfe von Tierkohle gekocht. Man filtrierte nunmehr kalt und liess tropfenweise das Wasser zur alkoholischen Lösung fliessen. Stets fiel zuerst etwas schmierige Masse aus; von dieser goss man ab und fällte dann weiter mit wenig Wasser.

Um das Tolunaphtakridon analysenrein zu erhalten, zog man zunächst einen anderen Körper, der vermutlich β-Tolyl-β-naphtylamin war, mit Chloroform aus. Der in letzterem unlösliche Teil krystallisierte aus verdünntem Alkohol in schönen Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt 230°.

Die analytischen Resultate sind die folgenden:

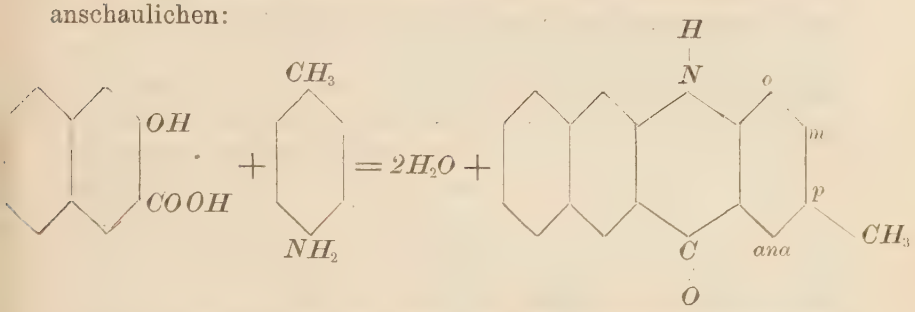
0,3359 g Substanz lieferten 1,0228 g Kohlensäure und 0,1623 g Wasser.

0,2001 g Substanz entwickelten 9,8 ccm Stickstoff bei 20° und 759 mm Druck.

	Ber.	Gef.
$C_{18} = 216$	$C = 83{,}40$ pCt.	$C = 83{,}03$ pCt.
$H_{13} = 13$	$H = 5{,}02$ „	$H = 5{,}35$ „
$N = 14$	$N = 5{,}40$ „	$N = 5{,}62$ „
$O = 16$	$O = 6{,}18$ „	
259	100,00 pCt.	

[1]) Das zu diesen und den folgenden Versuchen nötige Chlorzink wurde nach den Angaben von Merz und Müller (B. 19,2902) dargestellt, da der günstige Verlauf der Reaktionen wesentlich von einer guten Beschaffenheit des Zinkchlorids abhing.

Der Vorgang wäre durch folgende Gleichung zu veranschaulichen:

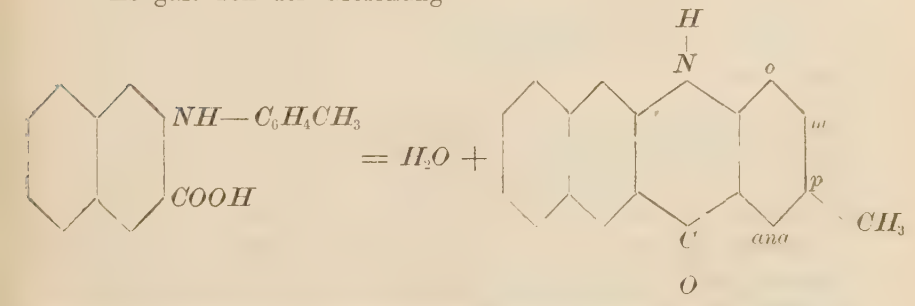


Die Verbindung löst sich in fast sämtlichen üblichen organischen Solventien nur schwierig in der Kälte, leichter in der Wärme, namentlich in Eisessig. Auch Nitrobenzol ist ein gutes Lösungsmittel für diesen Körper. Die Lösungen charakterisieren sich durch eine prächtige, grüne und äusserst intensive Fluorescenz. Übergiesst man nur eine Spur des Tolunaphtakridons mit Alkohol, so tritt momentan die Fluorescenz auf. Wässrige Alkalien lösen den Körper nicht, dagegen löst er sich verhältnissmässig leicht in alkoholischem Kali. Konzentrierte Salzsäure nimmt ihn selbst beim Erhitzen nur schwierig auf.

B. β-Toluido-β-naphtoësäure und Salzsäure.

Bildung von Monomethylphenonaphtakridon (Paratolunaphtakridon). Hoch schmelzendes Produkt.

Es galt den der Gleichung



entsprechenden Prozess durch das Experiment zu verwirklichen. Dies gelingt auf folgende Weise:

Die β-Toluido-naphtoësäure wird mit ungefähr 7,6 prozentiger Chlorwasserstoffsäure drei Stunden lang im Einschluss-

rohre auf 180° erhitzt. In der Digestionsröhre bemerkt man die Abscheidung weisslich gelblicher, glänzender Krystallflitter, welche stark ausgeprägte, saure Eigenschaften zeigen, also von Alkalien mit Leichtigkeit aufgenommen werden. Sie schmelzen bei 216° und werden durch die Analyse (0,3418 g Substanz lieferten 0,8765 g Kohlensäure und 0,1366 g Wasser. Berechnet wurde für $C_{11}H_8O_3$ = C = 70,21 pCt. H = 4,26 pCt. Gefunden C = 69,92 pCt. und H = 4,41 pCt.) wie an der Eisenchloridreaktion als β-Naphtolkarbonsäure erkannt. Nunmehr stellt der Röhreninhalt eine dunkelgefärbte Masse dar, in welche kantharidenglänzende Krystalle eingebettet sind. Nach vorherigem Behandeln mit Natronlauge wird wiederholentlich mit Alkohol gekocht. Beim Eingiessen der alkoholischen Lösung in Wasser scheidet sich das Kondensationsprodukt in orangefarbenen Flocken aus. Letzteres schliesst man abermals mit 5prozentiger Salzsäure ein und krystallisiert schliesslich aus Eisessig um.

0,2999 g Substanz lieferten 0,9142 g Kohlensäure und 0,1476 g Wasser;

0,1780 g Substanz entwickelten 8,6 ccm Stickstoff bei 20° und 762 mm Druck.

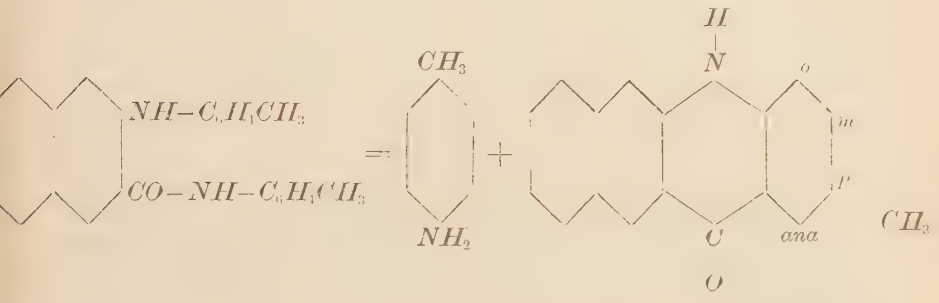
Ber. für $C_{18}H_{13}NO$		Gef.	
C =	83,40 pCt.	C =	83,13 pCt.
H =	5,02 „	H =	5,47 „
N =	5,40 „	N =	5,68 „

Das Präparat löst sich in kaltem Alkohol schwer, leicht dagegen in kochendem. Von Aceton und Benzol wird es in der Kälte etwas schwieriger als in der Wärme aufgenommen. Die Lösungen zeichnen sich durch eine prächtige, leuchtend grüne Fluorescenz aus. In Ligroïn und Wasser ist die Verbindung selbst bei der Siedetemperatur nur sehr unbedeutend löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit roter Farbe, welche beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in eine gelbe umschlägt. Konzentrierte Salzsäure löst den Körper schwierig, um ihn dann aus seiner Lösung auf Zusatz von Wasser wieder unverändert abzuscheiden. In wässrigen Alkalien ist er vollständig unlöslich. Ein Schmelzpunkt kann nicht angegeben werden, da die Substanz bei 320° noch vollständig unverändert ist. Auch lässt sich letztere nicht sublimieren.

β-Toluido-β-naphtoësäuretoluidid und Salzsäure.

Bildung von hoch schmelzendem Paratolunaphtakridon.

In derselben Weise wie die Toluidosäure lässt sich auch das als Nebenprodukt erhaltene Toluidotoluidid zur Synthese von Akridonderivaten verwerten:



Das Toluido-naphtoësäuretoluidid wird gleichfalls mit Salzsäure auf 180° eingeschlossen, die Reaktionsmasse mit Alkohol gekocht und die gelb gefärbte alkoholische Lösung mit Wasser gefällt. Es wird abgesaugt und das Kondensationsprodukt, ein gelbes Pulver, genau so weiter behandelt wie bei der Kondensation der Toluidonaphtoësäure mit Salzsäure beschrieben ist.

Eine Stickstoffbestimmung ergab zur Formel $C_{15}H_{13}NO$ stimmende Zahlen:

0,2108 g Substanz entwickelten 10,1 ccm Stickstoff bei 19° und 760 mm Druck.

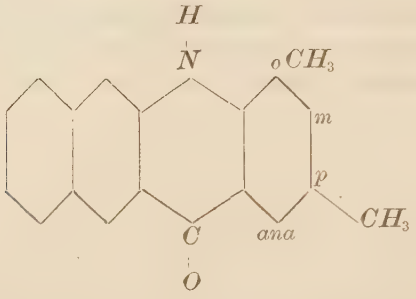
Ber. $N = 5{,}40$ pCt. Gef. $N = 5{,}53$ pCt.

Aus der obigen Mutterlauge krystallisiert nach dem Versetzen mit Natronlauge ein Körper in grossen Tafeln aus, welcher sich durch den Geruch wie durch den Schmelzpunkt 45° als Paratoluidin erweist.

Es liess sich nunmehr voraussehen, dass hier eine verallgemeinerungsfähige Reaktion vorliege, und in der That gaben andere Basen (*as*-Metaxylidin und β-Naphtylamin), in ähnlicher Weise behandelt, dem bereits beschriebenen Paratolunaphtakridon analoge Verbindungen.

A. Synthese des Dimethylphenonaphtakridons (Xylonaphtakridons).

Niedrig schmelzendes Produkt.



Gleiche Quantitäten β-Naphtolkarbonsäure und Zinkchlorid mischte man aufs Innigste mit einander und fügte alsdann die genau theoretisch berechnete Menge *as*-Metaxylidin hinzu. Das Gemisch wurde acht Stunden im Ölbade auf 210° erhitzt, und die weitere Verarbeitung des Reaktionsproduktes in analoger Weise vorgenommen wie bei der korrespondierenden niedrig schmelzenden Toluverbindung.

Der Schmelzpunkt lag bei 240°.

Die Elementaranalyse bestätigte die Zusammensetzung:

0,3187 g Substanz lieferten 0,9734 g Kohlensäure und 0,1632 g Wasser;

0,2235 g Substanz entwickelten 10,4 ccm Stickstoff bei 20° und 759 mm Druck.

Ber. für $C_{19}H_{15}NO$		Gef.	
C =	83,52 pCt.	C =	83,27 pCt.
H =	5,49 „	H =	5,67 „
N =	5,13 „	N =	5,34 „

Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln, wie Aceton, Äther, Benzol und Chloroform löslich. Die Lösungen zeigen die gleiche, leuchtend grüne Fluorescenz wie die Lösungen des Tolunaphtakridons; am schwächsten die benzolische Lösung. In konzentrierter Salzsäure ist sie in der Kälte nur sehr unbedeutend löslich, etwas leichter in der Wärme. Alkoholisches Kali erweist sich als ein ziemlich gutes Lösungsmittel.

B. Synthese des Dimethylphenonaphtakridons (Xylonaphtakridons).

Hoch schmelzendes Produkt.

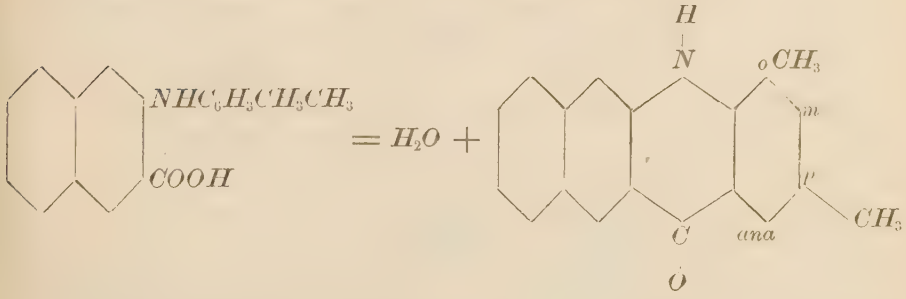
Fast dieselben Eigenschaften wie das hoch schmelzende Paratolunaphtakridon besitzt das Kondensationsprodukt der β-Xylido-β-naphtoësäure. Auch hier wurde zur Darstellung die Xylidosäure mit 7,6 prozentiger Salzsäure eingeschlossen; nur musste, wie verschiedene Versuche ergaben, fünf Stunden und bei 190° erhitzt werden. Man erhielt nach dem Auskochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol und Fällen mit Wasser gelbe Flocken, welche mehrfach aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert wurden.

0,3430 g Substanz lieferten 1,0435 g Kohlensäure und 0,1794 g Wasser;

0,1550 g Substanz entwickelten 6,9 ccm Stickstoff bei 19° und 755 mm Druck.

	Ber. für		Gef.
C_{19} = 228	C = 83,52 pCt.	C = 82,91 pCt.	
H_{15} = 15	H = 5,49 „	H = 5,80 „	
N = 14	N = 5,13 „	N = 5,11 „	
O = 16	O = 5,86 „		
273	100,00 pCt.		

Die Reaktion erfolgt im Sinne folgenden Schemas:



Die Verbindung löst sich ziemlich reichlich in heissem Alkohol und Eisessig. Die Farbe der Lösungen ist im auffallenden Lichte gelb und im durchfallenden grün; besonders bei grosser Verdünnung tritt die Fluorescenz schön hervor. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit purpurroter Farbe aufgenommen, um

auf Zusatz von Wasser wieder in gelben Flocken auszufallen. Betreffs des Verhaltens gegen konzentrierte Salzsäure und Alkalien gilt das beim Tolunaphtakridon Gesagte.

Die Substanz ist bei einer Temperatur von 330° noch unverändert.

A. β-Naphtylamin, β-Naphtolkarbonsäure und Chlorzink.

Bildung von Dinaphtakridon. Niedrig schmelzendes Produkt.

Man erhitzt β-Naphtylamin, β-Naphtolkarbonsäure und Chlorzink unter den früher eingehaltenen Bedingungen; dabei färbt sich die Schmelze unter Aufschäumen karminrot. Diese löst sich leicht in Alkohol mit der den Akridonderivaten eigenen Fluorescenz. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser gefällt, worauf das Kondensationsprodukt in gelben Flocken ausgeschieden wird. Um noch einen anderen Körper, der aller Wahrscheinlichkeit nach Dinaphtylamin ist, zu entfernen, behandelt man das Produkt mit Chloroform und krystallisiert alsdann aus Alkohol um. Das Dinaphtakridon scheidet sich in kleinen Nadeln vom Schmelzpunkt 297° aus der Lösung aus.

0,3865 g Substanz lieferten 1,2065 g Kohlensäure und 0,1670 g Wasser;

0,1916 g Substanz entwickelten 8,1 ccm Stickstoff bei 18° und 749 mm Druck.

		Ber.		Gef.	
C_{21}	= 252	C = 85,42	pCt.	C = 85,12	pCt.
H_{13}	= 13	H = 4,41	„	H = 4,81	„
N	= 14	N = 4,75	„	N = 4,83	„
O	= 16	O = 5,42	„		
	295	100,00	pCt.		

Die Verbindung wird von Amylalkohol schon bei Zimmertemperatur spielend leicht aufgenommen. Aceton, Äther und Benzol lösen in der Hitze rascher als in der Kälte. Ein Gleiches gilt für Eisessig und Xylol. Beim Erwärmen löst sich der Körper in konzentrierter Salzsäure und krystallisiert beim Erkalten in feinen Nadeln wieder aus. Wässrige Alkalien lösen das Dinaphta-

kridon nicht; dagegen löst es sich leicht in alkoholischem Kali, wird aber durch Wasser wieder unverändert ausgefällt. Sehr reichlich ist es löslich in konzentrierter Schwefelsäure. Die Farbe der schwefelsauren Lösung ist rot und besitzt dieselbe eine überaus intensiv grüne Fluorescenz.

B. Niedrig schmelzendes Dinaphtakridon und Salzsäure.

Bildung von hoch schmelzendem Dinaphtakridon.

Da sich bei der Einwirkung von β-Naphtylamin auf β-Naphtolkarbonsäure in Abwesenheit eines Kondensationsmittels weder Naphtylamido-naphtoësäure (vgl. pag. 20) noch Naphtylamidonaphtoësäurenaphtylamid (vgl. pag. 21) gebildet hatten, die Ausführung einer analogen Kondensation wie in der Toluidinreihe (vgl. pag. 25) und Xylidinreihe (vgl. pag. 29) ausgeschlossen war, so war es von Interesse zu erfahren, auf welche Weise man zu einem hoch schmelzenden Dinaphtakridon gelangen konnte. Es hat sich nun im Laufe der Untersuchungen gezeigt, dass durch mehrstündiges Erhitzen des niedrig schmelzenden Dinaphtakridons mit achtprozentiger Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 200° ein Dinaphtakridon gewonnen wird, dessen Schmelzpunkt — zuvor wurde natürlich das Rohprodukt in der üblichen Weise verarbeitet — bei 350° noch nicht erreicht ist.

0,4013 g Substanz lieferten 1,2518 g Kohlensäure und 0,1661 g Wasser;

0,1598 g Substanz entwickelten 6,5 ccm Stickstoff bei 19° und 759 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{13}NO$		Gef.	
C =	85,42 pCt.	C =	85,07 pCt.
H =	4,41 „	H =	4,61 „
N =	4,75 „	N =	4,69 „

Der Körper löst sich in Alkohol mit gelber Farbe und ähnlich allen anderen bisher besprochenen Akridonderivaten mit der leuchtend grünen Fluorescenz. Auch das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure und Alkalien zeigt sich als das nämliche.

Abschnitt V.

Chlorierung des Dinaphtakridons (Smp. 297°). Bildung von *ms*-Chlordinaphtakridin.

3 g scharf getrockneten und aufs Feinste pulverisierten (niedrig schmelzenden) Dinaphtakridons versetzte man in einem weiten Reagensglase portionenweise mit 12 g Phosphoroxychlorid; es entwich sofort Salzsäure in Strömen. Sobald die spontane Erwärmung nachliess, wurde zwei Stunden vorsichtig auf dem Wasserbade unter stetem Umrühren erhitzt. Nunmehr wurde der Gang so geleitet, dass das Thermometer während der Reaktion längere Zeit konstant die Temperatur 110° (Siedepunkt des Phosphoroxychlorids) zeigte. Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in Alkohol gelöst und die Lösung mit Tierkohle behandelt. Auf Zusatz von Wasser fiel aus dem alkoholischen Filtrate ein Körper aus, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelpunkt 165° zeigte.

Auch durch dreistündiges Erhitzen im Einschlussrohre auf 150 bis 170° mit Phosphoroxychlorid ging das Dinaphtakridon in *ms*-Chlordinaphtakridin über. Die Digestionsröhre war mit 2 g des Akridons und 6 g des Phosphoroxychlorids beschickt und zeigte beim Oeffnen sehr starken Druck. Die weitere Verarbeitung des Rohrinhaltes geschah in der oben angeführten Weise.

Eine Chlorbestimmung nach Carius ergab:

0,1252 g Substanz gaben 0,0554 g Chlorsilber.

	Ber.		Gef.
$C_{21} = 252$	$C = 80{,}38$ pCt.		
$H_{12} = 12$	$H = 3{,}83$ „		
$N = 14$	$N = 4{,}47$ „		
$Cl = 35{,}5$	$Cl = 11{,}32$ „	$Cl = 10{,}94$ pCt.	
313,5	100,00 pCt.		

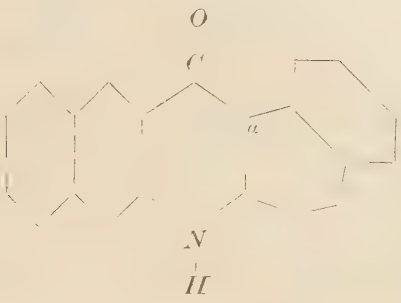
Ber. für $C_{21}H_{13}NCl_2$ $Cl = 20{,}29$ pCt.

Der Analyse zufolge weist die neue Verbindung die Formel $C_{21}H_{12}NCl$ auf.

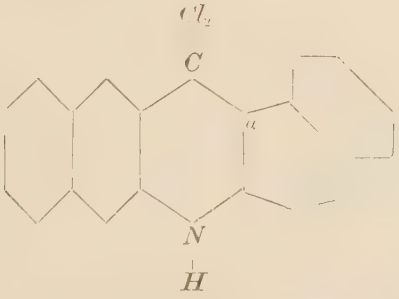
Der chemische Vorgang muss unter der Voraussetzung, dass dem Akridon die Ketonformel zukommt, in zwei Phasen

verlaufend gedacht werden, die sich durch nachstehende Formelbilder veranschaulichen lassen:

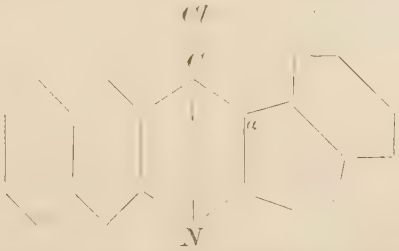
Aus dem Dinaphtakridon



ist vermutlich an erster Stelle ein Körper hervorgegangen, welcher zwei Chlor an Stelle eines Sauerstoffs enthielt



und aus diesem intermediär gebildeten Produkte unter Eliminierung einer Molekel-Salzsäure eine Chlorverbindung folgender Konstitution entstanden.



Das Chlorprodukt wird sowohl von Chloroform wie von Aceton sehr leicht aufgenommen. Auch Athylacetat und Eisessig sind gute Lösungsmittel für diese Verbindung.

Reduktion des Dinaphtakridons (Smp. über 350°). Bildung von Dinaphtakridin.

Destilliert man das hoch schmelzende Dinaphtakridon über Zinkstaub im Wasserstoffstrome, so verwandelt es sich ziemlich glatt in eine sauerstofffreie Verbindung. Letztere wird behufs Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak gefällt und schliesslich aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt bei 291°.

0,3498 g Substanz lieferten 1,1563 g Kohlensäure und 0,1602 g Wasser;

0,1771 g Substanz entwickelten 7,7 ccm Stickstoff bei 21° und 752 mm Druck.

	Ber.		Gef.
$C_{21} = 252$	$C = 90{,}32$ pCt.		$C = 90{,}13$ pCt.
$H_{13} = 13$	$H = 4{,}66$ „		$H = 5{,}08$ „
$N = 14$	$N = 5{,}02$ „		$N = 4{,}92$ „
279	100,00 pCt.		

Der Körper löst sich leicht in Äther, Alkohol, sowie in Chlorwasserstoffsäure. Die salzsaure Lösung ist im auffallenden Lichte gelb und im durchfallenden intensivblau; namentlich bei genügender Verdünnung tritt die Fluorescenz besonders schön hervor. Das Präparat bildet mit Pikrinsäure eine krystallinische Verbindung.

Analyse und Eigenschaften weisen mit Sicherheit darauf hin, dass hier das **Dinaphtakridin** vorliegt. **Damit ist der genetische Zusammenhang zwischen den von mir dargestellten Akridonderivaten mit der Stammsubstanz, Akridin, erwiesen, woraus weiter hervorgeht, dass die β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°) zweifellos der Salicylsäurereihe angehört.**

Acetylierung des Dinaphtakridons (Smp. 297°). Bildung von Monoacetyldinaphtakridon.

Zur Gewinnung der Acetylverbindung wurden 2 g Dinaphtakridon mit 20 g Essigsäureanhydrid und 2 g frisch geschmolzenem Natriumacetat fünf Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt goss man in Alkohol, fügte behufs Zerstörung des Essigsäureanhydrids Ammoniak und schliesslich Wasser hinzu.

Die Verbindung erschien, aus einem Gemisch von Benzol und wenig Alkohol umkrystallisiert, in feinen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 74 bis 75°.

0,2134 g Substanz entwickelten 7,8 ccm Stickstoff bei 19° und 762 mm Druck.

	Ber.		Gef.
$C_{23} = 276$	$C = 81{,}90$ pCt.		
$H_{15} = 15$	$H = 4{,}45$ „		
$N = 14$	$N = 4{,}15$ „	$N = 4{,}23$ pCt.	
$O_2 = 32$	$O = 9{,}50$ „		
337	100,00 pCt.		

Das Acetylprodukt ist in Äther und Benzol bedeutend leichter löslich als in Alkohol und Chloroform. Durch Kochen mit Ätzalkalien wird es in Essigsäure und ursprüngliches Dinaphtakridon verwandelt.

Nitrierung des Dinaphtakridons (Smp. 297°). Bildung von Mononitrodinaphtakridon.

5 g Dinaphtakridon wurden in Eisessig gelöst und die Lösung mit der berechneten Menge (2,5 g) Salpetersäure v. sp. Gew. 1,48 versetzt. Hierbei war die Bildung von Dinitrodinaphtakridon an und für sich fast ausgeschlossen, da einerseits Salpetersäure nicht im Überschuss vorhanden, und andererseits ihre Einwirkung durch die Gegenwart des Eisessigs geschwächt war. Das Nitrierungsprodukt goss man in Wasser, worauf ein schön roter Körper sich abschied. Dieser wurde durch Auflösen in Benzol und Zusatz von Ligroïn bis eben zur eintretenden Trübung analysenrein erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 179 bis 180°.

0,1640 g Substanz entwickelten 11,7 ccm Stickstoff bei 15° und 756 mm Druck.

	Ber.		Gef.
$C_{21} = 252$	$C = 74{,}12$ pCt.		
$H_{12} = 12$	$H = 3{,}53$ „		
$N_2 = 28$	$N = 8{,}24$ „	$N = 8{,}34$ pCt.	
$O_5 = 48$	$O = 14{,}12$ „		
340	100,01 pCt.		

Ber. für $C_{21}H_{11}N_3O_5$ $N = 10{,}91$ pCt.

Die Verbindung löst sich in kochendem Anilin mit Leichtigkeit, etwas schwieriger in Alkohol und Eisessig, dagegen nur sehr wenig in konzentrierter Salzsäure wie in Ligroïn. Aceton, Benzol und Chloroform sind schon in der Kälte vorzügliche Lösungsmittel für diesen Körper.

Reduktion des Mononitrodinaphtakridons. Bildung von salzsaurem Amidodinaphtakridon.

Zu diesem Zwecke liess man in eine alkoholische Lösung von Mononitrodinaphtakridon (3,5 g) die Auflösung der genau theoretisch berechneten Menge (7 g) Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol langsam zutropfen. Zur Beschleunigung der Reaktion wurde erhitzt; dabei schlug die rote Farbe der Lösung plötzlich in eine gelbe um. Nach Entfernung des Zinns mit Hilfe von Schwefelwasserstoff wurde die Lösung mit Ammoniak versetzt, alsdann eingedampft und schliesslich die abgeschiedene Amidoverbindung aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

0,199 g Substanz entwickelten 14,6 ccm Stickstoff bei 22° und 757 mm Druck.

	Ber.		Gef.
$C_{21} = 252$	$C = 72{,}73$ pCt.		
$H_{15} = 15$	$H = 4{,}30$ „		
$N_2 = 28$	$N = 8{,}08$ „		$N = 8{,}32$ pCt.
$O = 16$	$O = 4{,}62$ „		
$Cl = 35{,}5$	$Cl = 10{,}25$ „		
346,5	99,98 pCt.		

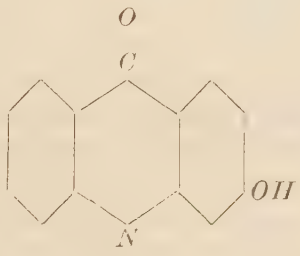
Einen scharfen Schmelzpunkt zeigt diese Verbindung nicht. Beim Erhitzen im Kapillarröhrchen geht sie bei einer Temperatur, die etwa 110° beträgt, in den halbflüssigen Zustand über, um bei 125° vollständig zu schmelzen. Genauere Angaben lassen sich nicht machen, da je nach dem Tempo des Erhitzens auch der Eintritt der geschilderten Erscheinungen beschleunigt oder verzögert wird.

Was die Löslichkeitsverhältnisse betrifft, so wird das Reduktionsprodukt von Wasser, Äther und Alkohol in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen.

Abschnitt VI.

Andere Versuche zur Synthese substituierter Akridone.

Ehe die Versuche mit β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°) in Angriff genommen wurden, hatte ich mir die Aufgabe gestellt zunächst die Verbindung



synthetisch darzustellen, indem ich von der Ansicht ausging, dass *m*-Oxyphenyl-*o*-toluidin beziehungsweise das Acetylderivat durch Oxydation eine Säure liefern wird, welche bei nachheriger Behandlung mit Schwefelsäure ein Oxyakridon erzeugt.

Das Ausgangsmaterial, — *m*-Oxyphenyl-*o*-toluidin — wurde von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. bezogen.

Der zur Analyse verwendete Teil des Ausgangsproduktes wurde unter gewöhnlichem Luftdruck bei 295° überdestilliert.

0,2325 g Substanz lieferten 0,6673 g Kohlensäure und 0,1446 g Wasser.

0,1769 g Substanz entwickelten 11,4 ccm Stickstoff bei 20,5° und 754,5 mm Druck.

	Ber.	Gef.
$C_{13} = 156$	$C = 78{,}39$ pCt.	$C = 78{,}28$ pCt.
$H_{13} = 13$	$H = 6{,}53$ „	$H = 6{,}92$ „
$N = 14$	$N = 7{,}04$ „	$N = 7{,}33$ „
$O = 16$	$O = 8{,}04$ „	
199	100,00 pCt.	

Ich stellte mir zuerst dar das

Diacetyl-*m*-oxyphenyl-*o*-toluidin.

$$C_6H_3 < \begin{matrix} CH_3 \\ N - CO - CH_3 \end{matrix}$$
$$C_6H_4 < O - CO - CH_3$$

Diese Verbindung ist bereits von M. Philipp[1]) dargestellt worden, welcher sie indes nicht in reinem Zustande in Händen gehabt zu haben scheint, da er das Produkt nicht krystallinisch erhalten konnte.

Ich verfuhr bei der Herstellung folgendermassen:

10 g *m*-Oxyphenyl-*o*-toluidin wurden mit 80 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 5 g entwässertem (geschmolzenem) Natriumacetat vier Stunden lang unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen und mit Äther ausgeschüttelt. Beim Verdampfen der ätherischen Lösung resultierte ein Öl, welches unter vermindertem Luftdruck überdestilliert wurde. Eine Bestimmung des Siedepunktes ergab 285° bei 45 mm Druck und 294—295° bei 145 mm Druck. Das Destillat stellt ein hellgelbes Öl dar, welches nach einiger Zeit krystallinisch wird und den Schmelzpunkt 65° zeigt.

Bei der Verbrennung wurden folgende Werte erhalten:

0,2554 g Substanz lieferten 0,6729 g Kohlensäure und 0,1409 g Wasser;

0,1545 g Substanz entwickelten 6,8 ccm Stickstoff bei 21° und 762 mm Druck.

	Ber.		Gef.
$C_{17} = 204$	$C = 72{,}08$ pCt.		$C = 71{,}85$ pCt.
$H_{17} = 17$	$H = 6{,}01$ „		$H = 6{,}14$ „
$N = 14$	$N = 4{,}95$ „		$N = 5{,}05$ „
$O_3 = 48$	$O = 16{,}96$ „		
283	100,00 pCt.		

Das Präparat wird weder von Alkalien noch von verdünnten Säuren aufgenommen, dagegen leicht von Alkohol, Äther und Eisessig.

Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig.

[1]) Journ. f. pr. Ch. 34, pag. 71 und 73.

Beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat geht das Diacetylderivat über in das

Diacetylderivat der m-Oxyphenyl-o-amidobenzoësäure.

$$C_6H_3\begin{cases}COOH\\N-CO-CH_3\\O-CO-CH_3\end{cases}$$

Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, dass 30 g des vorher beschriebenen Diacetyl-m-oxyphenyl-o-toluidins abgewogen und unter Kochen in einer kupfernen Birne am Rückflusskühler allmählich etwa die anderthalb- bis zweifache Gewichtsmenge Permanganat in vierprozentiger Lösung zugesetzt wurde. Ich hatte anfänglich grossen Wert darauf gelegt, einen momentanen Überschuss des Oxydationsmittels möglichst zu vermeiden; doch stellte sich nach einigen Versuchen heraus, dass die Resultate der Operation durch rascheren oder langsameren Zusatz der Permanganatlösung nicht beeinflusst wurden. Nach vollständiger Entfärbung der zugesetzten Permanganatlösung wurde heiss von dem ausgeschiedenen Manganhyperoxydhydrat abfiltriert, und das Filtrat, welches einen höchst unangenehmen an Acetamid erinnernden Geruch verbreitete, so weit eingeengt, dass schon in der Hitze eine deutliche Ausscheidung erfolgte. Beim Erkalten vermehren sich die Krystalle, welche durch Filtrieren und Auswaschen von der Mutterlauge getrennt werden. Diese ausgeschiedenen Krystalle repräsentieren das Kaliumsalz der in der Überschrift bezeichneten Säure.

Der Prozess wird durch folgende Gleichung erläutert:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_3\\N-CO-CH_3\\O-CO-CH_3\end{cases}+2KMnO_4=C_6H_3\begin{cases}COOK\\N-CO-CH_3\\O-CO-CH_3\end{cases}+2MnO_2+H_2O+KOH$$

Mineralsäuren setzen dann aus dem Salze das Diacetylderivat der m-Oxyphenyl-o-amidobenzoësäure in Freiheit.

Die auf die beschriebene Weise gewonnene Säure wurde aus Eisessig und Alkohol umkrystallisiert. Die Krystalle waren anfangs schmutzig bräunlich, aber nach mehrmaligem Kochen mit Tierkohle konnte man sie gelblich erhalten. Der Schmelzpunkt lag bei 152 bis 153°.

Elementaranalyse:

0,2525 g Substanz lieferten 0,6015 g Kohlensäure und 0,1114 g Wasser;

0,1499 g Substanz entwickelten 6,1 ccm Stickstoff bei 24° und 760 mm Druck.

	Ber.	Gef.
$C_{17} = 204$	$C = 65{,}18$ pCt.	$C = 64{,}95$ pCt.
$H_{15} = 15$	$H = 4{,}79$ „	$H = 4{,}87$ „
$N = 14$	$N = 4{,}47$ „	$N = 4{,}59$ „
$O_5 = 80$	$O = 25{,}56$ „	
313	100,00 pCt.	

Von sonstigen Eigenschaften der Säure ist hervorzuheben, dass dieselbe in Alkohol und Äther leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, dagegen so gut wie unlöslich selbst in siedendem Ligroïn und siedendem Wasser ist. In Ätzalkalien und kohlensauren Alkalien löst sie sich, um dann aus den Lösungen auf Zusatz von Säuren wieder auszufallen. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie spielend leicht aufgenommen. Dabei tritt anfangs Violettfärbung, dann Entfärbung und auf Zusatz von mehr konzentrierter Schwefelsäure tief dunkele Violettfärbung ein.

Behufs weiterer Charakterisierung der neuen Säure wurde zum Überfluss das Baryumsalz dargestellt. Die Säure löste man in Ammoniak und versetzte die Lösung mit Chlorbaryum im Überschuss. 0,758 g des an der Luft bis zum konstanten Gewichte getrockneten Baryumsalzes verloren bei 100 bis 110° nichts an Gewicht.

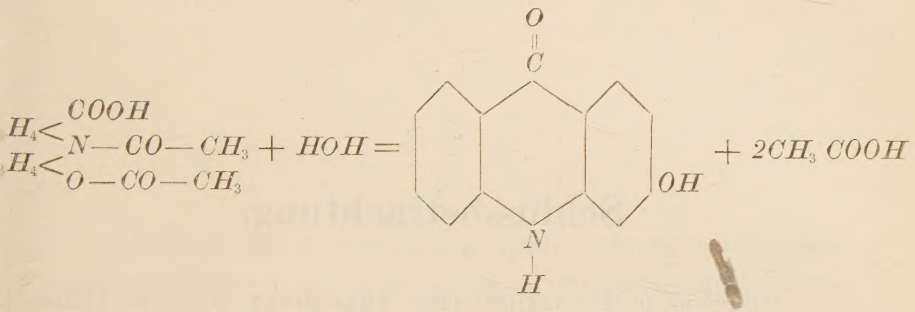
0,4255 g des wasserfreien Salzes gaben:

0,1328 g SO_4Ba = 0,0781 g Ba = 18,35 pCt. Ba.

	Ber.	Gef.
Ber. für $BaC_{34}H_{28}O_{10}N_2$	$Ba = 18{,}01$ pCt.	$Ba = 18{,}35$ pCt.

Einen geeigneten neuen Weg zur Synthese hydroxylsubstituierter Akridone schien die Einwirkung wasserentziehender Agentien auf das Diacetylderivat der *m*-Oxyphenyl-*o*-amidobenzoësäure zu bieten, wobei gleichzeitig eine Abspaltung der Acetylgruppen vorauszusehen war.

Die Bildung müsste sich nach dem Angeführten gemäss der Gleichung vollziehen:



Als nun die Säure mehrere Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt wurde, konnte in der That aus der schwefelsauren Lösung durch Zusatz von Wasser ein Produkt isoliert werden, welches die charakteristische, prächtige und leuchtend grüne Fluorescenz der Akridonderivate zeigte. Somit hatte sich vermutlich Oxyakridon gebildet. Die Ausbeute war indessen eine so geringe, dass die erhaltene Substanzmenge zur Analyse nicht ausreichte.

Einwirkung von Phosgen auf Methyldiphenylamin, Acetdiphenylamin und Diäthyl-*m*-amidophenol führte trotz Anwendung der verschiedensten Versuchsbedingungen zu keinem Resultate.

Schlussbetrachtung.

Obschon in der vorliegenden Abhandlung nur eine kleine Anzahl von Basen auf ihr Verhalten gegen die bei 216° schmelzende β-Naphtolkarbonsäure geprüft worden ist, so kann man doch schon aus den gesammelten Resultaten den Schluss ziehen, dass wohl allgemein organische, aromatische Basen mit der β-Naphtolkarbonsäure (Smp. 216°) zu Akridonderivaten zusammentreten werden. Die so entstehenden Substanzen werden durch gemeinsame Eigenschaften charakterisiert sein. Zu den Klassenmerkmalen der Akridone gehören: 1) In erster Linie die leuchtende Fluorescenz der Lösungen, welche namentlich bei grosser Verdünnung besonders schön hervortritt. 2) Die Reducierbarkeit zu Akridinen.

Die vorliegende Abhandlung wurde während des Sommersemesters 1892 und des Wintersemesters 1892/93 im Laboratorium des technologischen Institutes der Königl. Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin angefertigt.

Herrn Geheimrat Professor Dr. Wichelhaus, sowie seinem ersten Assistenten, Herrn Dr. Schöpff, spreche ich für das Wohlwollen und die Unterstützung, die sie mir zu teil werden liessen, an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Curriculum vitae.

Natus sum Nathan Rosenberg die VII. mensis Februarii anni MDCCCLXV in oppido Kempen, patre Abraham, matre Johanna e gente Jereslaw, quos adhuc vivos Deus benignus mihi servavit. Fidei addictus sum judaïcae.

Primis litterarum elementis imbutus, puer septem annorum in progymnasium receptus sum. Quod cum per novem annos frequentassem, auctumno anni MDCCCLXXXI pharmaciam capessivi.

Anno MDCCCLXXXVII Tubingam me contuli, ubi studiis chemicis, physicis, botanicis, pharmacologicis me dedi. Die XXI. mensis Novembris MDCCCLXXXIX examine pharmaceutico Vratislaviae superato auctumno anni sequentis in Monacensem transgressus pharmacologiae me dedi.

Aestate MDCCCLXXXXI Berolinum me contuli, ubi in studiis chemicis versatus sum.

Praeterea interfui scholis virorum illustrissimorum: Beckmann, Fischer, Oebbeke, Rees, Wiedemann.